

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

11-180769

Abstract of JP11180769

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce the piezoelectric ceramic material hardly causing a discharge of lead compd. at the production stage, free from lead compd. in dust when the material is discarded after being used for a product and capable of designing at a circuit by reducing dielectric constant which had been seen in conventional PZT.

**SOLUTION:** After adding BaTiO<sub>3</sub> to Bi<sub>0.5</sub> Na<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub> being a base, Bi<sub>0.5</sub> Na<sub>0.5</sub> or Ba element is substituted with rare earth compd. and the material is subjected to synthetic reaction at 750–850 deg.C for 4–12 hr, and after grinding the material to 0.5–0.8  $\mu$ m particle size, the material is sintered at 1150–1200 deg.C for 2–12 hr to obtain the piezoelectric ceramic material free from lead and excellent in piezoelectric characteristic.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180769

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 6 日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号  
 C 0 4 B 35/46  
 H 0 1 L 41/187  
 41/24

F I  
 C 0 4 B 35/46 C  
 H 0 1 L 41/18 1 0 1 B  
 41/22 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-351543

(22) 出願日 平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 秋 宗 淑 雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 篠 原 幹 弥

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小塩 豊

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程で鉛化合物の排出がなく、製品に利用された後に廃棄された場合にもダスト中に鉛化合物が含まれず、従来のPZTで見られていた誘電率を低くし回路で設計が可能となる圧電セラミックス材料を提供する。

【解決手段】  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ をベースに $\text{BaTiO}_3$ を添加した後、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ もしくはBa元素を希土類化合物で置換し、750～850℃の温度にて4～12時間合成反応させ、粉碎して粒子径を0.5～0.8μmにしたあと1150～1200℃の温度で2～12時間焼結することで、鉛を含有しない圧電特性にすぐれた圧電セラミックス材料を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x} \cdot BaTiO_3$  の成分系を有し  $x=0.06 \sim 0.12$  の基本組成よりなり、希土類元素の化合物の1種または2種以上を合計で0.5～1.5重量%含有していることを特徴とする圧電セラミックス材料。

【請求項2】  $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$  のうちから選ばれる希土類元素の酸化物の1種または2種以上を合計で0.5～1.5重量%含有していることを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミックス材料。

【請求項3】 焼結状態での結晶粒子の粒子径が5～20  $\mu m$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電セラミックス材料。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の圧電セラミックス材料を製造するに際し、製造工程として、少なくとも、原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程、焼結工程を経るものとすることを特徴とする圧電セラミックス材料の製造方法。

【請求項5】 合成工程の合成条件は、大気中で、合成温度を750～850℃、合成時間を4～12時間とすることを特徴とする請求項4に記載の圧電セラミックス材料の製造方法。

【請求項6】 粉碎工程の粉碎後の粉末粒子径を0.5～0.8  $\mu m$ とすることを特徴とする請求項4に記載の圧電セラミックス材料の製造方法。

【請求項7】 焼結工程の焼結条件は、大気中で、焼結温度を1150～1200℃、焼結時間を2～12時間とすることを特徴とする請求項4に記載の圧電セラミックス材料の製造方法。

【請求項8】 焼結工程後の結晶粒子の粒子径が5～20  $\mu m$ であることを特徴とする請求項4に記載の圧電セラミックス材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、精密機械・装置における位置決め用アクチュエータや、流体の制御バルブなどの駆動源としてのアクチュエータ、あるいは圧力センサなどに利用される圧電性を有するピスマス系ペロブスカイト型化合物からなる圧電セラミックス材料およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 圧電性を有するセラミックス材料としては、従来、チタン酸バリウム ( $BT: BaTiO_3$ )、チタン酸鉛 ( $PT: PbTiO_3$ )、チタンジルコン酸鉛 ( $PZT: PbZrO_3-PbTiO_3$ ) などが報告されており、なかでも、PZTは変位量がもっとも大きいことからアクチュエータや圧力センサなどに利用されている。

【0003】 BTは1942年に強誘電体であることが

発見されて以来、多結晶体の磁器として利用できることが分かり、コンデンサやアクチュエータなどの用途として数多くの研究がなされている。また、1955年にPZT磁器がBTの2倍以上の電気機械結合係数を有することが発見され、以来、PZTが独占的に利用されるようになった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のPZT系圧電体セラミックス材料では、焼成や焼結工程で鉛化合物が分解して排気から大気中に放出されたり、粉末製造成形工程で水中に放出されたりするため公害対策を取る必要があり、製品のコスト高となるという欠点があった。

【0005】 また、近年の廃棄物規制からシュレッダダスト中に鉛が含まれるため環境を汚染することが懸念されているという問題があった。

【0006】 さらに、性能面でもPZTの誘電率が高く回路への組み込みが困難となったり、利用中の発熱が大きく連続的に利用するアクチュエータへの使用には制限されることがあるという欠点があった。

【0007】 一方、近年では、有害物質に対する環境問題が重視され、鉛を含まない圧電材料に関する開発のニーズも高まっており、1961年に発見された  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  (BNT) 系化合物 (Smolensky et al. Soviet Physics Solid State [2] 2651～54 [1961]) を利用した研究が進められている。そして、圧電体セラミックスおよびその製法を開示した特開昭62-202576号公報では、 $BNT-MTiO_3$  ( $M: Ba, K_{0.5}Bi_{0.5}$ ) 広がり方向の結合係数  $K_p$  と厚み方向の結合係数  $K_t$  より大きく超音波探傷器や厚み計に用いた場合に横向きの振動干渉を発生し広がり振動が生じたりする欠点があった。同様に、竹中正等による論文 (Ferroelectrics [10] 375～380, (1990)) には  $BNT-MTiO_3$  ( $M: Sr, Ca, Pb$ ) についての報告があるが、いまだ十分なものではなかった。

## 【0008】

【発明の目的】 本発明は、上述した従来の課題にかんがみてなされたものであって、PZTのごとき鉛成分を含有しないペロブスカイト型化合物を提供し、セラミックス材料の製造工程で鉛化合物の排出がなく、製品に利用された後に廃棄された場合にもダスト中に鉛化合物が含まれず、さらには、PZTで見られていた誘電率を低くし回路で設計が可能となる圧電セラミックス材料を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる圧電セラミックス材料は、請求項1に記載しているように、 $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x} \cdot BaTiO_3$

$_3$ の成分系を有し $x=0.06\sim0.12$ の基本組成よりなり、特性改善のための希土類元素の化合物の1種または2種以上を合計で0.5~1.5重量%含有しているものとしたことを特徴としている。

【0010】そして、本発明に係わる圧電セラミックス材料の実施態様においては、請求項2に記載しているように、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ のうちから選ばれる希土類元素の酸化物の1種または2種以上を合計で0.5~1.5重量%含有しているものとしたことを特徴としている。

【0011】同じく、本発明に係わる圧電セラミックス材料の実施態様においては、請求項3に記載しているように、焼結状態での結晶粒子の粒子径が $5\sim20\mu\text{m}$ であるものとしたことを特徴としている。

【0012】本発明に係わる圧電セラミックス材料の製造方法は、請求項4に記載しているように、請求項1ないし3のいずれかに記載の圧電セラミックス材料を製造するに際し、製造工程として、少なくとも、原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程、焼結工程を経るものとすることを特徴としている。

【0013】そして、本発明に係わる圧電セラミックス材料の製造方法の実施態様においては、請求項5に記載しているように、合成工程の合成条件は、大気中で、合成温度を $750\sim850^\circ\text{C}$ 、合成時間を $4\sim12$ 時間とすることを特徴としている。

【0014】同じく、本発明に係わる圧電セラミックス材料の製造方法の実施態様においては、請求項6に記載しているように、粉碎工程の粉碎後の粉末粒子径を $0.5\sim0.8\mu\text{m}$ とすることを特徴としている。

【0015】同じく、本発明に係わる圧電セラミックス材料の製造方法の実施態様においては、請求項7に記載しているように、焼結工程の焼結条件は、大気中で、焼結温度を $1150\sim1200^\circ\text{C}$ 、焼結時間を $2\sim12$ 時間とすることを特徴としている。

【0016】同じく、本発明に係わる圧電セラミックス材料の製造方法の実施態様においては、請求項8に記載しているように、焼結工程後の結晶粒子の粒子径が $5\sim20\mu\text{m}$ であることを特徴としている。

【0017】

【発明の作用】本発明に係わる圧電セラミックス材料およびその製造方法は、上述した構成を有するものであり、例えば、原料の混合工程において $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ をベースに $\text{BaTiO}_3$ を添加したのち、合成工程において $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ もしくは $\text{Ba}$ 元素を希土類元素の化合物で置換し望ましくは $750\sim850^\circ\text{C}$ の温度で $4\sim12$ 時間反応させ、次いで粉碎工程において粉碎することによって粉碎後の粉末粒子径を望ましくは $0.5\sim0.8\mu\text{m}$ にしたあと、成形工程において適宜形状に成形し、さらに、焼結工程において

望ましくは $1150\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で $2\sim12$ 時間焼結し、焼結後の結晶粒子が望ましくは $5\sim20\mu\text{m}$ であるものとすることによって、上述した目的を達成する鉛を用いない圧電セラミックス材料が提供されることとなる。

【0018】本発明についてさらに詳細に説明すると、まず、原料の混合工程において、例えば、市販の化学試薬 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ および $\text{TiO}_2$ をそれぞれ所定量ずつ秤量してベース組成とする。この場合のベース組成は $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ が $88\sim94\text{mol}\%$ であり、 $\text{BaTiO}_3$ が $6\sim12\text{mol}\%$ となっている。

【0019】次いで、この組成物に特性改善用の希土類化合物（例えば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ のうちから選ばれる1種または2種以上）をベース組成の0.5~1.5重量%となるように秤量して添加する。このとき、ベース組成が上記範囲内にあるものとするのは、少ないと耐熱温度が低く自己発熱温度で劣化し、多すぎると圧電定数が不足するためである。また、特性改善化合物である希土類化合物は0.5重量%よりも少ないと圧電定数の改善効果がなく、1.5重量%よりも多いと他の化合物が析出するため特性の向上が望めないためである。

【0020】次に、合成工程において、例えば、混合粉末をアルコール中でボールミルを用いて粉碎混合を24時間行う。そして、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後大気中 $750\sim850^\circ\text{C}$ の温度で $4\sim12$ 時間仮焼成して元素を反応させる。このとき、仮焼温度が $750^\circ\text{C}$ 未満では $\text{BaCO}_3$ や $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が十分反応しておらず焼結時に組成のばらつきを生じるため特性が向上しない傾向となり、仮焼温度が $850^\circ\text{C}$ 超過では部分的に異なる化合物を生成したり、焼結をおこしてこの後の粉碎が困難になったり、焼結時の組成ばらつきも生じる傾向となる。

【0021】次いで、粉碎工程においては、例えば、仮焼成体を再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を24時間行った後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥する。このときの粉碎は、粉碎後の粉末粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下となるように行うのが良く、 $0.5\mu\text{m}$ 未満ではこの後の成形工程でのハンドリングが困難になる傾向となり、 $0.8\mu\text{m}$ 超過では焼結が困難になる傾向となる。

【0022】次に、成形工程では、粉碎後の粉末を適宜の成形手法により成形したのち、焼結工程において、大気中で $1150\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で $2\sim12$ 時間保持することによって焼結を行う。このとき、 $1200^\circ\text{C}$ 超過の温度もしくは $12$ 時間超過の保持時間では軟化が起ころいはじめて成形体の変形する傾向となり、 $1150^\circ\text{C}$ 未満あるいは $2$ 時間未満の保持時間では焼結が困難になる傾向となる。

【0023】そして、焼結後の焼結状態での結晶粒子の粒子径は $5\sim 20\mu\text{m}$ であるものとするのが望ましく、粒子径が $5\mu\text{m}$ 未満であると多結晶体の粒子界面が多く圧電特性の向上が図れない傾向となり、 $20\mu\text{m}$ 超過であると分極配向の向きに異方性を生じ多結晶体としての圧電特性が低下する傾向となる。

【0024】次いで、焼結後の焼成体を例えば、直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認する。その後、例えば、両端に金を蒸着し、 $2\text{V}/\text{mm}\times 60^\circ\text{C}$ の条件で分極した後、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ と、キュリー温度と、誘電率および伸びを測定する。

【0025】焼結体の微構造は、SEM写真に関して、平行な直線10本(任意)が横切る粒子長の平均を画像装置を用いて求めた結果を粒子径として測定することができる。

【0026】

【発明の効果】本発明による圧電セラミックス材料によれば、請求項1に記載しているように、 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\cdot\text{BaTiO}_3$ の成分系を有し $x=0.06\sim 0.12$ の基本組成よりなり、希土類元素の化合物の1種または2種以上を合計で $0.5\sim 1.5$ 重量%含有しているものとしたから、PZTのごとき鉛成分を含有しないペロブスカイト型セラミックス材料を提供することができ、このセラミックス材料の製造工程で鉛化合物の排出がなく、使用後等において廃棄された場合にもダスト中等に鉛化合物が含まれないものとするのができ、希土類元素の化合物を添加することによってキュリー温度を大きく下げることが可能であると共に伸びを大きなものとするのが可能であり、比誘電率が大きくかつ圧電定数 $K_{33}$ 、 $d_{33}$ が大きい特性の優れた圧電セラミックス材料を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0027】そして、請求項2に記載しているように、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ のうちから選ばれる希土類元素の酸化物の1種または2種以上を合計で $0.5\sim 1.5$ 重量%含有しているものとすることによって、伸びを大きなものとするのが可能であると共に圧電係数 $K_{33}$ 、 $d_{33}$ をより一層確実に改善することが可能であり、伸び特性のより優れた圧電セラミックス材料を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0028】また、請求項3に記載しているように、焼結状態での結晶粒子の粒子径が $5\sim 20\mu\text{m}$ であるものによって、密度が高く、圧電定数 $K_{33}$ 、 $d_{33}$ が大きい圧電セラミックス材料を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0029】本発明による圧電セラミックス材料の製造方法では、請求項4に記載しているように、上記圧電セラミックス材料を製造するに際し、製造工程として、少

なくとも、原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程、焼結工程を経るものとするようにしたから、PZTのごとき鉛成分を含有せず、鉛化合物の排出がなく、キュリー温度を大きく下げることが可能であり、比誘電率および圧電定数が大きい圧電セラミックス材料を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0030】そして、請求項5に記載しているように、合成工程の合成条件は、大気中で、合成温度を $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、合成時間を $4\sim 12$ 時間とすることによって、 $\text{BaCO}_3$ や $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が十分に反応したものとすることが可能であり、焼結時にばらつきを生じない特性がより一層向上した圧電セラミックス材料を製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0031】また、請求項6に記載しているように、粉碎工程の粉碎後の粉末粒子径を $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ とすることによって、成形工程のハンドリングを良好なものにすることができると共に焼結工程での焼結を良好なものにすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0032】さらにまた、請求項7に記載しているように、焼結工程の焼結条件は、大気中で、焼結温度を $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ 、焼結時間を $2\sim 12$ 時間とすることによって、焼結工程において成形体の変形を防止しながら良好な焼結状態を得ることによって特性の優れた圧電セラミックス材料を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0033】さらにまた、請求項8に記載しているように、焼結工程後の結晶粒子の粒子径が $5\sim 20\mu\text{m}$ であるようになることによって、密度が高く、圧電定数 $K_{33}$ 、 $d_{33}$ が大きい圧電セラミックス材料とすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に示すが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

【0035】(実施例1～6、比較例1～8)この実施例および比較例においては、それぞれ、表1、2の実施例1～6、比較例1～8の欄に示すものとして実施した。

【0036】すなわち、市販の化学試薬 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ を所定量秤量したのち混合し、得られた混合粉末に実施例1～6においては、希土類の化合物として、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ を1種ずつ添加し、アルコール中でボールミルを用いて粉碎混合を24時間行った。

【0037】次いで、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後、大気中 $800^\circ\text{C}$ で6時間仮焼成

して元素を合成反応させ、再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を24時間行った後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥し、その後、大気中1150℃で8時間焼結した。

【0038】焼結後の焼成体を直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認し、さらに、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ とキュリー温度と誘電率および伸びを測定した。

【0039】この結果、表1、2に示すように、希土類化合物を含まない比較例1ではキュリー温度がかなり高く、 $BaTiO_3$ が4mol%以下の比較例1、2および15mol%以上の比較例7、8のBNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.01~0.02%と低く、 $BaTiO_3$ が6mol%以上12mol%以下の比較例3~6のBNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.04%で有り、伸びは若干増加しているものの有限長さの機械・装置で利用するには不足しているものであった。

【0040】これに対して、実施例1~6に示すように希土類化合物を添加することで伸びが0.05~0.06%となっていて改善されていることが確認された。そして、伸び特性をもたらす圧電定数 $d_{33}$ 値も200pC/N以上となり、希土類化合物添加の効果が確認された。

【0041】(実施例7~9、比較例9、10)この実施例および比較例においては、それぞれ、表3の実施例7~9、比較例9、10の欄に示すものとして実施した。

【0042】すなわち、市販の化学試薬 $Bi_2O_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ を所定量秤量したのち混合し、得られた混合粉末に希土類化合物として $Y_2O_3$ を添加し、アルコール中でボールミルを用いて粉碎混合を24時間行った。

【0043】次いで、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後、大気中800℃で6時間仮焼成して元素を合成反応させ、再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を12時間から48時間までの範囲で行うことによって粉碎後の粉末粒子径を調整したあと、ロータリーエバポレータを用いて乾燥し、その後、大気中1150℃で8時間焼結した。

【0044】焼結後の焼成体を直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認し、さらに、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ とキュリー温度と誘電率および伸びを測定した。

【0045】この結果、表3に示すように、粉碎後の粉末の粒度を変えた場合において、比較例9のごとく平均粒径1.2 $\mu m$ 以上では焼結後の結晶粒子の粒子径が大きすぎ、BNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.03%であり、有限長さの機械・装置で利用するには不足しているが、実施例7~9のごとく粉碎後の粉末の粒子径を0.5~0.8 $\mu m$ の範囲とすることで伸びが0.

05%となり、改善されていることが確認された。しかし、比較例10のごとく粉碎後の粉末の粒子径が0.3 $\mu m$ 以下では、焼結後の結晶粒子の粒子径が小さく分極後の特性発現( $d_{33}$ 値)が小さく伸びが小さいものとなっていた。

【0046】(実施例10~12、比較例11~13)この実施例および比較例においては、それぞれ、表4の実施例10~12、比較例11~13の欄に示すものとして実施した。

【0047】すなわち、市販の化学試薬 $Bi_2O_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ を所定量秤量したのち混合し、得られた混合粉末に希土類化合物として $Y_2O_3$ を添加し、アルコール中でボールミルを用いて粉碎混合を24時間行った。

【0048】次いで、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後、大気中700~950℃で6時間仮焼成して元素を合成反応させ、再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を24時間行った後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥し、その後、大気中1150℃で8時間焼結した。

【0049】焼結後の焼成体を直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認し、さらに、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ とキュリー温度と誘電率および伸びを測定した。

【0050】この結果、表4に示すように、仮焼温度(合成温度)を変えた場合において、実施例10~12に示すように、750℃から850℃までの間で $Y_2O_3$ 添加BNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.05%であり、かなり改善されていることが確認された。しかし、750℃未満である比較例11では反応が不十分であり、850℃を超える比較例12、13では焼結が進行しすぎて成分の分離がおきることが確認された。

【0051】(実施例13~16、比較例14~17)この実施例および比較例においては、それぞれ、表5の実施例13~16、比較例14~17の欄に示すものとして実施した。

【0052】すなわち、市販の化学試薬 $Bi_2O_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ を所定量秤量したのち混合し、得られた混合粉末に希土類化合物として $Y_2O_3$ 、 $Nd_2CO_3$ を添加し、アルコール中でボールミルを用いて粉碎混合を24時間行った。

【0053】次いで、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後、大気中800℃で6時間仮焼成して元素を合成反応させ、再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を24時間行った後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥し、その後、大気中1100℃から1230℃までの範囲で8時間焼結した。

【0054】焼結後の焼成体を直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認し、さらに、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ とキュリー

一温度と誘電率および伸びを測定した。

【0055】この結果、表5に示すように、焼結温度を変えた場合は、1150℃から1200℃までの間で $Y_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 添加BNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.05%であり、かなり改善されていることが確認された。しかし、焼結温度が1150℃未満である比較例14、15では焼結不足が顕著であり、1200℃超過である比較例16、17では軟化が生じて特性が発現しないことが確認された。

【0056】(実施例17～22)この実施例においては、表6の実施例17～22の欄に示すものとして実施した。

【0057】すなわち、市販の化学試薬 $Bi_2O_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ を所定量秤量したのち混合し、得られた混合粉末に希土類化合物として $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$ のうちから選択した2種ないしは4種の希土類酸化物を1～1.5重量%添加し、アルコール中で

ボールミルを用いて粉碎混合を24時間行った。

【0058】次いで、混合粉末はロータリーエバポレータを用いて乾燥した後、大気中800℃で6時間仮焼成して元素を合成反応させ、再度アルコール中でボールミルを用いて粉碎を24時間行った後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥し、その後、大気中1150℃で8時間焼結した。

【0059】焼結後の焼成体を直径6mm、高さ10mmの円筒に加工し、密度を測定した後、X線回折にて成分を確認し、さらに、圧電定数 $d_{33}$ 、 $K_{33}$ とキュリー温度と誘電率および伸びを測定した。

【0060】この結果、表6に示すように、希土類化合物を2種ないしは4種添加したBNT-BT固溶体の特性値では伸びが0.05%であり、かなり改善されていることが確認された。

【0061】

【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
マトリックス								
$Bi_{0.5}Na_{0.5}BaTiO_3$								
$BaTiO_3$ 添加量 (mol %)	0	4	6	8	10	12	15	20
助剤の種類	(無添加)	(無添加)	(無添加)	(無添加)	(無添加)	(無添加)	(無添加)	(無添加)
助剤添加量 (wt %)	—	—	—	—	—	—	—	—
合成条件								
合成温度 (℃)	800	800	800	800	800	800	800	800
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu m$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼結条件								
焼結温度 (℃)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu m$ )	12	12	12	12	12	12	12	12
特性値								
密度 ( $10^{-3} kg/m^3$ )	5.75	5.9	5.9	5.87	5.87	5.88	5.85	5.75
比誘電率	559	1000	1043	1050	1080	1032	1030	853
$K_{33}$ (%)	13	15	51	43	45	42	40	35
$d_{33}$ (pC/N)	20	42	154	138	130	120	103	80
キュリー温度 (℃)	410	280	278	280	280	280	290	290
伸び (%)	0.01	0.01	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01
アクチュエーターとして判断	×	×	△	△	△	△	×	×

【0062】

【表2】



	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
マトリックス						
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BaTiO}_3$						
$\text{BaTiO}_3$ 添加量 (mol %)	10	10	10	10	10	10
助剤の種類	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$
助剤添加量 (wt %)	1	1	1	1	1	1
合成条件						
合成温度 (°C)	800	800	800	800	800	800
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼結条件						
焼結温度 (°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	12	12	12	12	12	12
特性値						
密度 ( $10^{-3}\text{kg}/\text{m}^3$ )	5.85	5.87	5.85	5.85	5.87	5.87
比誘電率	1020	1080	1053	1060	1065	1050
$K_{33}$ (%)	62	61	62	59	62	57
$d_{33}$ (pC/N)	224	223	217	225	235	218
キュリー温度 (°C)	278	278	278	278	278	278
伸び (%)	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05
アクチュエーターとして判断	○	○	○	○	○	○

【0063】

【表3】

	比較例9	実施例7	実施例8	実施例9	比較例10
マトリックス					
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BaTiO}_3$					
$\text{BaTiO}_3$ 添加量 (mol %)	8	8	8	8	8
助剤の種類	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
助剤添加量 (wt %)	1	1	1	1	1
合成条件					
合成温度 (°C)	800	800	800	800	800
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	1.2	0.8	0.6	0.5	0.3
焼結条件					
焼結温度 (°C)	1150	1150	1150	1150	1150
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	22	15	12	8	5
特性値					
密度 ( $10^{-3}\text{kg}/\text{m}^3$ )	5.6	5.85	5.85	5.85	5.85
比誘電率	1020	1020	1011	1001	989
$K_{33}$ (%)	33	58	57	57	51
$d_{33}$ (pC/N)	102	210	214	253	154
キュリー温度 (°C)	278	278	278	278	278
伸び (%)	0.03	0.05	0.05	0.05	0.03
アクチュエーターとして判断	△	○	○	○	△

【0064】

【表4】

	比較例11	実施例10	実施例11	実施例12	比較例12	比較例13
マトリックス						
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BaTiO}_3$						
$\text{BaTiO}_3$ 添加量 (mol %)	8	8	8	8	8	8
助剤の種類	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
助剤添加量 (wt %)	1	1	1	1	1	1
合成条件						
合成温度 (°C)	700	750	800	850	900	850
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼結条件						
焼結温度 (°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	9	8	10	12	15	20
特性値						
密度 ( $10^{-3}\text{kg}/\text{m}^3$ )	5.3	5.75	5.8	5.7	5.6	5.5
比誘電率	500	1020	1020	1020	980	990
$\text{K}_{33}$ (%)	44	58	58	58	56	48
$d_{33}$ (pC/N)	158	210	210	215	207	150
キュリー温度 (°C)	280	278	278	278	278	278
伸び (%)	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
アクチュエーターとして判断	△	○	○	○	○	△

【0065】

【表5】

	比較例14	比較例15	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例16	比較例17
マトリックス								
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BaTiO}_3$								
$\text{BaTiO}_3$ 添加量 (mol %)	8	8	8	8	8	8	8	8
助剤の種類	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
助剤添加量 (wt %)	1	1	1	1	1	1	1	1
合成条件								
合成温度 (°C)	800	800	800	800	800	800	800	800
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼結条件								
焼結温度 (°C)	1100	1100	1150	1150	1200	1200	1230	1230
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	4	4	7	7	11	11	—	—
特性値								
密度 ( $10^{-3}\text{kg}/\text{m}^3$ )	5.6	5.6	5.8	5.8	5.9	5.9	5.8	5.8
比誘電率	1020	1020	1020	1020	1020	1020	—	—
$\text{K}_{33}$ (%)	47	47	58	58	58	58	—	—
$d_{33}$ (pC/N)	158	158	210	215	220	220	—	—
キュリー温度 (°C)	280	280	278	278	278	278	—	—
伸び (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—
アクチュエーターとして判断	×	×	○	○	○	○	軟化	軟化

【0066】

【表6】

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
マトリックス						
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BaTiO}_3$						
$\text{BaTiO}_3$ 添加量 (mol %)	8	8	8	8	8	8
助剤の種類	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ + $\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$ + $\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$ + $\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$ + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + $\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + $\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + $\text{Sm}_2\text{O}_3$ + $\text{CeO}_2$
助剤添加量 (wt %)	1	1	1	1	1	1.5
合成条件						
合成温度 (°C)	800	800	800	800	800	800
合成時間 (hr)	6	6	6	6	6	6
合成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
粉碎後の粉末の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼結条件						
焼結温度 (°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼結時間 (hr)	8	8	8	8	8	8
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後の結晶の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	7	7	7	7	7	7
特性値						
密度 ( $10^{-3}\text{kg}/\text{m}^3$ )	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
比誘電率	1020	1020	1020	1020	1020	1020
$K_{33}$ (%)	58	58	58	58	58	58
$d_{33}$ (pC/N)	211	214	218	223	225	215
キュリー温度 (°C)	278	278	278	278	278	278
伸び (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
アクチュエーターとして判断	○	○	○	○	○	○